

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 16 MAY 2006


WIPO

PCT

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

| | | |
|--|--|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts B03/0781PC | WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/4-16 | |
| Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/014495 | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20.12.2004 | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 22.12.2003 |
| Internationale Patentklassifikation (IPC) oder nationale Klassifikation und IPC INV. C07C209/48 C07C211/12 C07C255/24 | | |
| Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT | | |
| <p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 2 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enthalten, nur in elektronischer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p> | | |
| <p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Berichts</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p> | | |
| Datum der Einreichung des Antrags 20.10.2005 | Datum der Fertigstellung dieses Berichts 15.05.2006 | |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter Kleidernigg, O Tel. +49 89 2399-2143 | |



Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bescheid auf

- ☒ der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde.
- ☐ einer Übersetzung der internationalen Anmeldung in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
 - ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 a) und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4 a))
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 a) und/oder 55.3 a))

2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt):*

Beschreibung, Seiten

1-26 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-9 eingegangen am 18.04.2006 mit Telefax

☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll

3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigelegten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).

- ☐ Beschreibung: Seite
- ☐ Ansprüche: Nr.
- ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
- ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
- ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT
ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT**

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014495

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-9 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Zu Punkt V.

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 : WO 02/096862 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 5.
Dezember 2002 (2002-12-05)

D2 : US 3 919 271 A (PARSHALL ET AL) 11. November 1975 (1975-11-11)

D3: WILLIAM T. MILLER ET.AL.: "SUBSTITUTION AND ADDITION REACTIONS
OF THE FLUOROOLEFINS. IV. REACTIONS OF FLUORIDE ION WITH
FLUOROOLEFINS" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 82, 1960, Seiten 3091-3099

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von in organischen Verbindungen enthaltenen Nitrilfunktionen an mindestens einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit durchgeführt wird und das Anion der ionischen Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Acetat, Trifluoracetat, Triflat, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Sulfit, Hydrogensulfit, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $AlBr_4^-$, Nitrit, Nitrat, $CuCl_2^-$, Phosphate, PO_3^- , Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Sulfonat, Tosylat und Bis(trifluomethylsulfonyl)imid und die ionische Flüssigkeit Phosphoniumionen enthält und/oder mindestens einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus enthält, der mindestens ein Phosphor oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Schwefel- und/oder Sauerstoffatom aufweist.

D1 (vgl. die im ISR zitierten Passagen, besonders Beispiel 3) stellt den nächstliegenden Stand der Technik dar und offenbart die heterogene Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin an Raney-Nickel in Gegenwart von Tetraethylammonium Fluorid Hydrat (Fp. $< 100^\circ C$) bei einer Temperatur von $75^\circ C$ und 34 bar. D1 unterscheidet sich daher vom Gegenstand des Anspruchs 1 dadurch, daß das Merkmal "die ionische Flüssigkeit Phosphoniumionen enthält und/oder mindestens einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus enthält, der mindestens ein Phosphor oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Schwefel- und/oder Sauerstoffatom aufweist" nicht offenbart ist.

Als technisches Problem wird die Bereitstellung eines weiteren Verfahren zur Hydrierung von in organischen Verbindungen enthaltenen Nitrilfunktionen angesehen.

Die Lösung ist in den unabhängigen Ansprüchen dar gelegt und betrifft den speziellen

kationischen Teil der ionischen Flüssigkeit der Phosphoniumionen enthält und/oder mindestens einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus enthält, der mindestens ein Phosphor oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Schwefel- und/oder Sauerstoffatom aufweist. Dieses Merkmal in Kombination mit der Hydrierung von in organischen Verbindungen enthaltenen Nitrilfunktionen wird dem Fachmann ausgehend vom nächstliegenden Stand der Technik von D1 nicht nahegelegt.

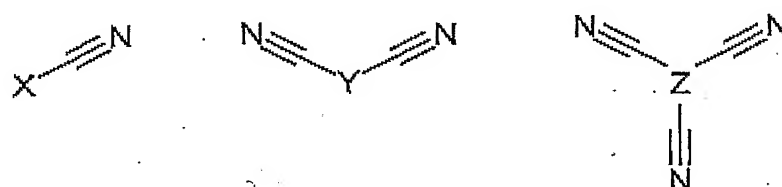
Geänderte Patentansprüche auf den Bescheid vom 17. März 2006

1. Verfahren zur Hydrierung von in organischen Verbindungen enthaltenen Nitril-
funktionen an mindestens einem heterogenen Katalysator, dadurch gekennzeich-
5 net, dass die Hydrierung in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit durchgeführt
wird und das Anion der ionischen Flüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe, be-
stehend aus Halogenide F^- , Cl^- , Br^- , I^- , Acetat CH_3COO^- , Trifluoracetat CF_3COO^- ,
Triflat $CF_3SO_3^-$, Sulfat SO_4^{2-} , Hydrogensulfat HSO_4^- , Methylsulfat $CH_3OSO_3^-$, E-
thylsulfat $C_2H_5OSO_3^-$, Sulfit SO_3^{2-} , Hydrogensulfit HSO_3^- , Aluminiumchloride
10 $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, Aluminiumtetrabromid $AlBr_4^-$, Nitrit NO_2^- , Nitrat NO_3^- ,
Kupferchlorid $CuCl_2^-$, Phosphate, Phosphat PO_4^{3-} , Hydrogenphosphat HPO_4^{2-} , Di-
hydrogenphosphat $H_2PO_4^-$, Carbonat CO_3^{2-} , Hydrogencarbonat HCO_3^- , Sulfonat -
 SO_3^- , Tosylat $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid $(CF_3SO_2)_2N^-$
und die ionische Flüssigkeit Phosphoniumionen enthält und/oder mindestens einen
15 fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus enthält, der mindestens ein Phosphor-
oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Schwefel- und/oder Sauerstoffatom
aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem heterogenen
20 Katalysator mit polarer Oberfläche eine unpolare ionische Flüssigkeit und bei ei-
nem heterogenen Katalysator mit einer unpolaren Oberfläche eine polare ionische
Flüssigkeit verwendet werden und/oder ionische Flüssigkeit und Katalysator so
gewählt werden, dass sich Edukt oder Produkt in einer anderen Phase aufhalten
und/oder durch die ionische Flüssigkeit eine irreversible Belegung des Katalysa-
25 tors verhindert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die ionische
Flüssigkeit einen Schmelzpunkt unterhalb $200^\circ C$ aufweist.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
Verfahren in Abwesenheit vom Ammoniak durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in
35 Suspensionsfahrweise der Katalysator und/oder die ionische Flüssigkeit getrennt
oder zusammen in das Verfahren zurückgeführt werden oder in einer Festbett-
fahrweise als ionische Flüssigkeit in das Verfahren zurückgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein heterogener Katalysator auf Basis von Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Ruthenium, Rhodium, Iridium, Palladium und/oder Platin, gegebenenfalls als Skelett-Katalysator, verwendet wird

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei einer Temperatur von 20 bis 250°C und/oder einem Druck von 1 bis 300 bar durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die zu hydrierenden Nitrile mindestens eine der folgenden Struktureinheiten aufweisen



wobei in den Struktureinheiten X für lineare, verzweigte oder zyklische Gruppen steht, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Hydroxyalkyl, Alkoxyalkyl, Aminoalkyl und Aryl-C₁₋₄, Y und Z ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Alkoxyalkyl und Aminoalkyl.

9. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in Hydrierungen von Nitrilfunktionen, die in organischen Verbindungen enthalten sind, an mindestens einem heterogenen Katalysator, wobei die Anionen der ionischen Flüssigkeit ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogeniden F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, Acetat CH₃COO⁻, Trifluoracetat CF₃COO⁻, Triflat CF₃SO₃⁻, Sulfat SO₄²⁻, Hydrogensulfat HSO₄⁻, Methylsulfat CH₃OSO₃⁻, Ethylsulfat C₂H₅OSO₃⁻, Sulfit SO₃²⁻, Hydrogensulfit HSO₃⁻, Aluminiumchloriden AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻, Aluminiumtetrabromid AlBr₄⁻, Nitrit NO₂⁻, Nitrat NO₃⁻, Kupferchlorid CuCl₂⁻, Phosphaten, Phosphat PO₄³⁻, Hydrogenphosphat HPO₄²⁻, Dihydrogenphosphat H₂PO₄⁻, Carbonat CO₃²⁻, Hydrogencarbonat HCO₃⁻, Sulfonat -SO₃⁻, Tosylat p-CH₃C₆H₄SO₃⁻ und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid (CF₃SO₂)₂N⁻ und die ionische Flüssigkeit Phosphoniumionen enthält und/oder mindestens einen fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclus enthält, der mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Schwefel- und/oder Sauerstoffatom aufweist.